

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-59130

⑬ Int. Cl. 4

G 03 C 1/68  
C 08 F 2/50  
G 03 F 7/10

識別記号

3 3 1

庁内整理番号

7267-2H  
2102-4J

⑭公告 昭和63年(1988)11月17日

発明の数 1 (全13頁)

⑮発明の名称 エチレン系不飽和化合物、開始剤および増感剤を含有する感光性組成物

⑯特 願 昭55-5606

⑰公 開 昭55-100543

⑱出 願 昭55(1980)1月21日

⑲昭55(1980)7月31日

優先権主張 ⑳1979年1月24日㉑イギリス(G B)㉒7902550

㉓発 明 者 ウルヴェン・レオボ  
ル・ラリドン

ベルギー国ベ2610ウイリーク・ダンエルタン・ラーン36

㉔発 明 者 ヴアルテル・フラン・  
ド・ヴェンテル

ベルギー国2232スーグラヴァンヴェゼル・パルクラーン11

㉕発 明 者 アンドリ・エマヌエ  
ル・コ克蘭ベル

ベルギー国ベ2060メルクサン・ブレダバーン902

㉖出 願 人 アグファ・ゲヴェル  
ト・ナムロゼ・ベン  
ノートチャツプ

ベルギー国モートゼール・セプテストラート27

㉗代 理 人 弁理士 安達 光雄 外1名

審 査 官 江 藤 保 子

㉘参 考 文 献 特開 昭48-84183 (J P, A)

特開 昭49-108192 (J P, A)

特開 昭53-21923 (J P, A)

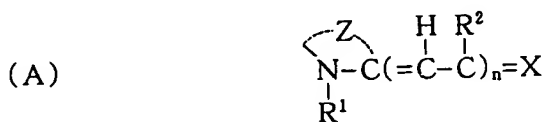
特公 昭54-43368 (J P, B 2)

1

2

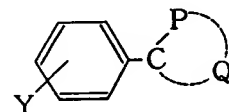
⑰特許請求の範囲

1 (1)光重合性エチレン系不飽和化合物、(2)オキシムエステル光重合開始剤、および(3)組成物の光重合速度を増大させる少なくとも一種の増感剤からなる混合物を含有する感光性組成物において、上記増感剤が下記一般式



(式中Zは縮合芳香族核または縮合置換芳香族核を有する窒素含有複素環核を含む窒素含有複素環核を閉環するのに必要な原子を表わし、R<sup>1</sup>は水素またはアルキル基を表わし、R<sup>2</sup>は水素、アルキル基またはアリール基を表わし、Xは酸素、硫黄、C(CN)<sub>2</sub>基または複素環ケトメチレン核を表わし、nは0または1を表わす)

(B)



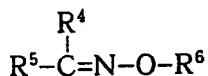
〔式中Yは水素、ハロゲンまたはジアルキルアミノ基を表わし、Pは酸素、NHまたはN-アリール基を表わし、PおよびQは共同して、少なくとも1個の別のアリール置換基(これ自体更に置換されていてもされていなくてもよい)を有するか置換アリール核を含む縮合アリール核を有する5員不飽和窒素含有複素環核を閉環するのに必要な原子を表わす〕  
の二つに相当することを特徴とする感光性組成物。

2 増感剤がメロシアニン染料、ゼロメチンメロシアニン染料、カルボスチリル化合物、1, 3-ジアリール-2-ピラゾリン、3, 5-ジアリール-1, 2, 4-トリアゾール、2, 5-ジアリ

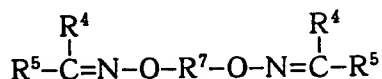
3

ールオキサゾール、2-アリアルベンズオキサゾール、2, 5-ジアリール-1, 3, 4-オキサジアゾールまたは4, 5-ジアリール-4-オキサゾリン-2-オンである特許請求の範囲第1項記載の感光性組成物。

3 オキシムエステルが下記一般式



および



(式中R<sup>4</sup>は炭素原子数1または2のアルキル基、アリール基、アルカリール基、アラルキル基、ヒドロキシ置換アラルキル基、または非置換もしくは置換アシル基を表わし、R<sup>5</sup>は水素原子、炭素原子数1または2のアルキル基、アリール基または非置換もしくは置換アシル基を表わす、あるいはR<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>は共同して隣接炭素原子と共にシクロアルキル基、フェナンスロン基またはインダノン基を形成するのに必要な原子を表わし、R<sup>6</sup>は非置換または置換アシル基を表わし、R<sup>7</sup>はジアシル基を表わす)

の1つに相当する特許請求の範囲第1項または第2項記載の感光性組成物。

4 R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>の少なくとも一つが非置換または置換アシル基である特許請求の範囲第3項記載の感光性組成物。

5 光重合性エチレン系不飽和化合物が複数の不飽和結合含有重合性化合物である特許請求の範囲第1項～第4項の何れか一つに記載の感光性組成物。

6 複数の不飽和結合含有重合性化合物がペンタエリスリトールトリアクリレートである特許請求の範囲第5項記載の感光性組成物。

7 感光性組成物が支持体上に付与された層の形である特許請求の範囲第1項～第6項の何れか一つに記載の感光性組成物。

8 上記層が重合体結合剤を含有する特許請求の範囲第7項記載の感光性組成物。

9 上記結合剤がアルカリ可溶性重合体結合剤である特許請求の範囲第8項記載の感光性組成物。

10 アルカリ可溶性結合剤が、20℃でテトラヒ

4

ドロフラン中で測定した固有粘度0.05～0.20 dl/gを有するコポリ(メチルメタクリレート-メタクリル酸)であり、メチルメタクリレート単位とメタクリル酸単位の重量比が90:10～75:25である特許請求の範囲第9項記載の感光性組成物。

11 感光性層中で、光重合性化合物および結合剤の合計重量を基にしてオキシムエステル化合物が7.5～10重量%の量で存在し、増感剤が0.5～5重量%の量で存在する特許請求の範囲第8項～第

10 10項の何れか一つに記載の感光性組成物。

12 組成物が、フィルム支持体上の実質的に不透明な蝕刻性金属被覆上に付与した層である特許請求の範囲第7項～第11項の何れか一つに記載の感光性組成物。

13 支持体がビスマス被覆を設けたポリエチレンテレフタレートフィルム支持体である特許請求の範囲第12項記載の感光性組成物。

14 感光性組成物が

(1) 標準大気圧で100℃以上の沸点を有し、フリーラジカル開始した連鎖生長付加重合によつて高重合体を形成しうる少なくとも一種のエチレン系不飽和単量体、および

(2) 上記単量体との反応性会合状態で、上記オキシムエステルおよび上記増感剤の組合せによつて提供される少なくとも1種のフリーラジカル光重合開始系

を含有する分散相を含み親水性高分子有機重合体分散媒からなる感光性層中に存在する特許請求の範囲第1項～第13項の何れか一つに記載の感光性組成物。

#### 発明の詳細な説明

本発明は増感剤との混合物の形で光重合性例えば光架橋性エチレン系不飽和化合物およびオキシムエステル光重合開始剤を含有する感光性組成物に関する。

従来より付加重合性エチレン系(エチレン的な)不飽和化合物を使用して光重合性組成物を作ることには知られている。またこれらの化合物の光重合はそのままでは非常に遅く進行する、従つて重合光開始剤と称される物質を加えて重合を促進させることも知られている。一般にこれらの添加剤はラジカル中に断片化を生ぜしめる光子を吸収することによつて機能を果す。ラジカルは不飽和化合物と反応して重合または架橋を開始する。

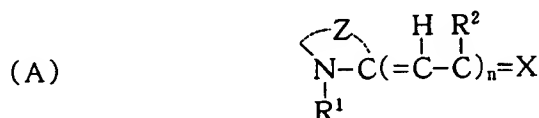
効率的な光開始は 0-アシル化オキシイミノケトンを用いて得られる(米国特許第3558309号明細書およびエンサイクロピーディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー、補巻第1巻1976年、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ・インコーポレイション発行、第435頁参照)。この後者の文献にはベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾフェノンおよびベンジルの如き光開始剤と組合せたいわゆる増感剤としてミヒラーケトンを挙げている。

より有効な光開始剤および光重合速度を増大させ、できるならばより広いスペクトル感応性を有する増感剤と光開始剤の組合せに対する絶えざる研究がなされている。

本発明によれば

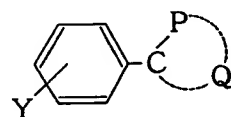
- (1) 光重合性、例えば光架橋性、エチレン系不飽和化合物、
- (2) 少なくとも一種のオキシムエステル光重合開始剤、および
- (3) 組成物の光重合速度を増大させる少なくとも一種の増感剤

の混合物を含み、上記増感剤が下記一般式(A)および(B)の一つの範囲内にある感光性組成物を提供する。



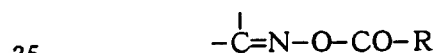
〔式中Zは縮合置換芳香族核(例えば電子供与性置換基例えばジアルキルアミノ基で置換された)を含む縮合芳香族核を有する窒素含有複素環核を含む窒素含有複素環核を閉環するのに必要な原子を表わし、R<sup>1</sup>は水素またはアルキル基例えばメチル基またはエチル基を表わし、R<sup>2</sup>は水素、アルキル基例えばメチル基またはアリール基例えばフェニル基を表わし、Xは酸素、硫黄、C(CN)<sub>2</sub>基または例えばメロシアニン染料中に存在することが知られている(英国特許第904332号参照)複素環ケトメチレン核、例えば5-ピラゾロン核、5-イオキサゾロン核、2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核例えばバルビツール酸またはチオバルビツール酸核、ローダニン核または2, 4-イミダゾリンジオン(ヒダントイン)核を表わし、nは0または1を表わす〕

(B)



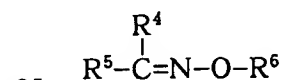
- 〔式中Yは水素、ハロゲン例えば塩素または酸素、またはジアルキルアミノ基例えばジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基を表わし、Pは酸素、NHまたはN-アリアル基例えばN-フェニル基を表わし、PおよびQは共同して、少なくとも一つの別のアリール置換基(これ自体更に例えばジアルキルアミノ基で置換されていてもよい)を有するか、あるいは縮合置換アリール核を含む縮合アリール核を有する5員不飽和窒素含有複素環核を閉環するのに必要な原子を表わす〕
- 一般式(B)による特に好適な増感剤の例には、1, 3-ジアリール-2-ピラゾリン、3, 5-ジアリール-1, 2, 4-トリアゾール、2, 5-ジアリールオキサゾール、2-アリアルベンゾオキサゾール、2, 5-ジアリール-1, 3, 4-オキサジアゾール、4, 5-ジアリール-4-オキサゾリン-2-オンがある。

「オキシムエステル光重合開始剤」なる語は、下記構造式

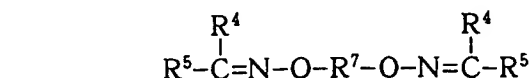


(式中Rは有機基である)のオキシムエステル基を少なくとも一個含有する化合物を意味する。「オキシムエステル」に対する別の定義はO-アシルオキシムである。

- 30 光重合開始剤として使用できる特別のオキシムエステルは下記一般式によつて表わすことができる。



および



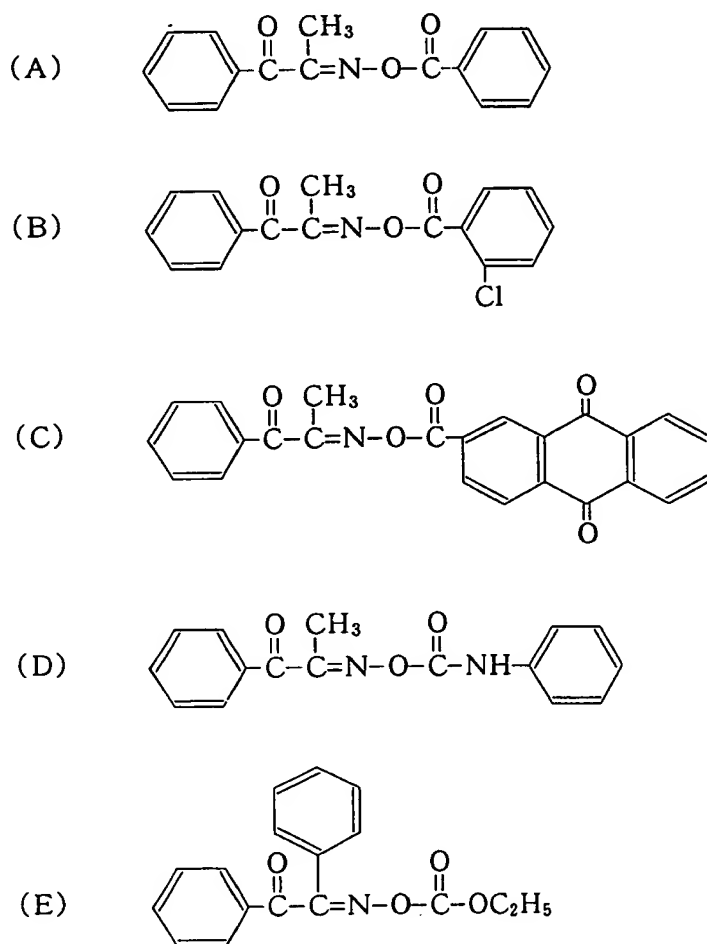
〔式中R<sup>4</sup>は炭素原子数1または2のアルキル基、アリール基、アルカリール基、アラルキル基、ヒドロキシ置換アラルキル基、または置換もしくは非置換アシル基を表わし、R<sup>5</sup>は水素原子、炭素原子数1または2のアルキル基、アリール基、ま

たは置換もしくは非置換アシル基を表わし、あるいはR<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>は共同して隣接炭素原子とシクロアルキル基、フェナンスロン基またはインダノン基を形成するのに必要な原子を表わし、R<sup>6</sup>は置換または非置換アシル基を表わし、R<sup>7</sup>はジアシル基を表わす)

R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>の少なくとも一つは非置換または置換アシル基であるのが好ましい。R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>のアシル基は脂肪族または芳香族カルボン酸またはスルホン酸から誘導されたアシル基が好ましく、例えばベンゾイル基、フェニルスルホニ\*

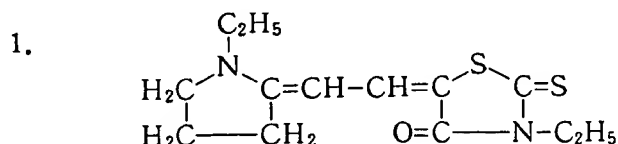
\*ル基、ナフトイル基、アンスラキノニルカルボニル基、アセチル基、プロピオニル基、フェニルアセチル基、シンナモイル基、アルコキシカルボニル基例えばエトキシカルボニル基およびN-置換カルバモイル基例えばN-フェニルカルバモイル基がある。

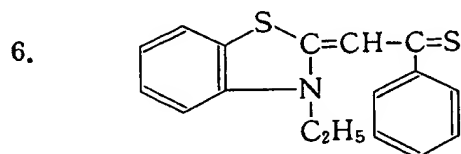
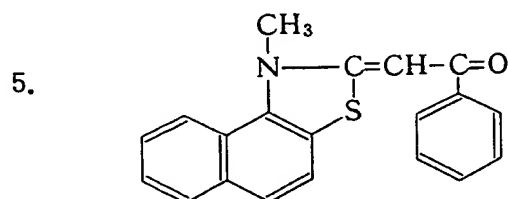
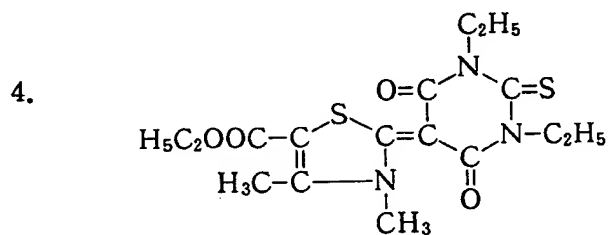
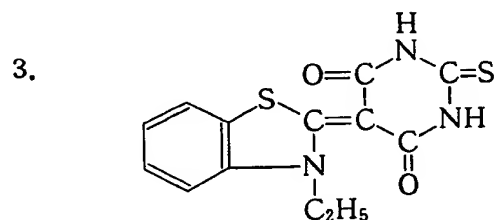
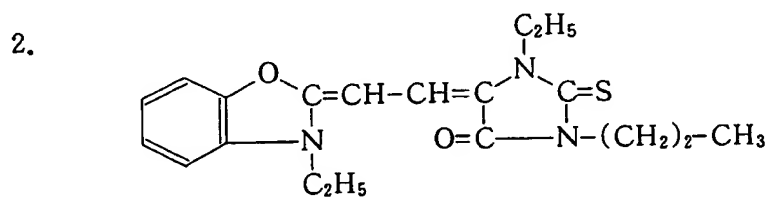
少なくとも一個のオキシムエステル基を含有する特に好適な化合物、いわゆるオキシムエステルはO-アシルオキシムには前述した米国特許第 3558309号明細書に記載されたものがある。特に有用なのは下記のものがある。



一般式(A)の範囲内に入る特に好適な増感剤にはメロシアニン染料およびゼロメチンメロシアニン

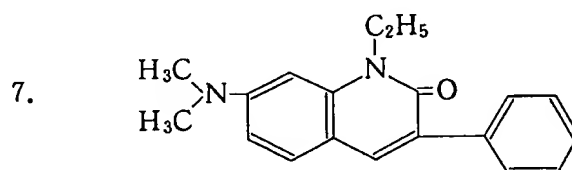
染料があり、これらの例には下記のものがある。





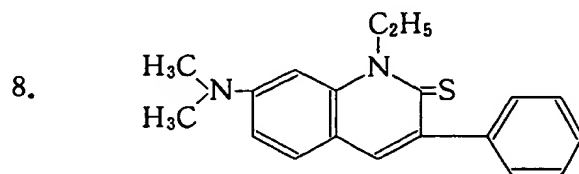
一般式(A)の範囲内に入る別の特に好適な増感剤  
にはいわゆるカルボスチリル化合物がある、これ

らの例には次のものがある。

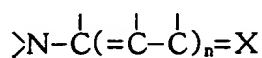


11

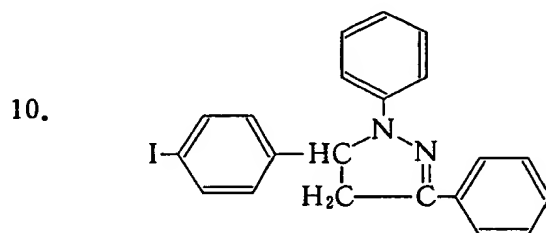
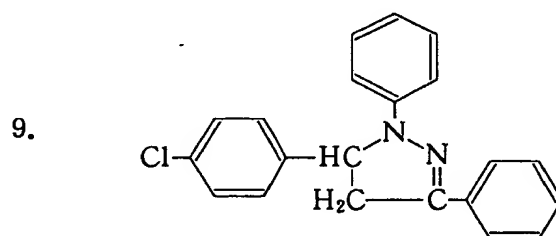
12



一般式(A)の化合物の全てがアミジン発色団系

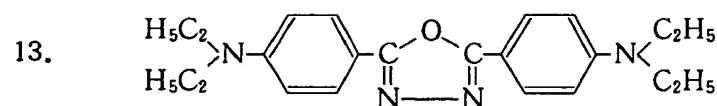
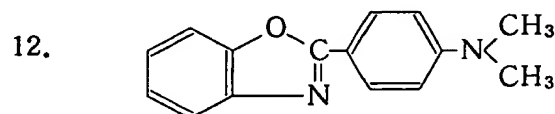
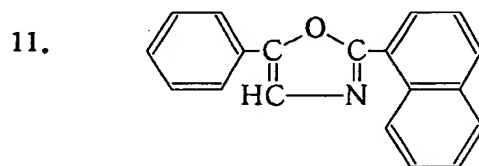
\*行、ティー・エツチ・ジェイムス著、ザ・セオリ  
ー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス第  
3版第201頁参照)。

(式中Xは例えば酸素である)を有する(ニュー 10 一般式(B)の範囲内に入る特に好適な増感剤には  
ヨーク市、マックラミン・コムパニー1966年発\* 次のものがある。



一般式(B)の範囲内に入る他の特に好適な増感剤

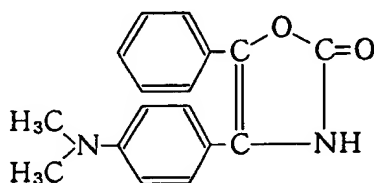
には次のものがある。



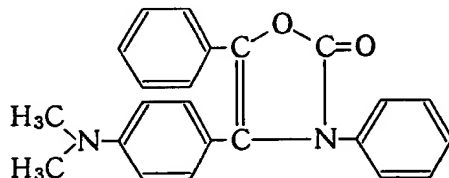
13

14

14.



15.



上述した増感剤の多くは既知の有機光導電体であり、ピリリウム染料塩を形成するための染料ブリカーサーとしてのスピロピラン化合物および感光性ポリハロゲン化合物を含有するフォトクロム組成物のための増感剤として米国特許第3813245号明細書に記載されている。

本発明による感光性記録組成物は支持体上に層の形で被覆するとよい。それは一種以上のエチレン系不飽和重合性化合物、例えばスチレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートおよびアクリロニトリルを含有しうる。これらの単量体の二つを同じ光重合性層中で使用するとき、光重合中共重合体が形成される。光重合性材料を重合体結合剤（なお不飽和結合を含有する）と共に使用する場合、重合体結合剤および光重合した材料の間にグラフト共重合体が形成される。

光重合性組成物はまた1個より多くの炭素-炭素二重結合、例えば2個の末端ビニル基を有する光重合性不飽和化合物の一種以上、またはエチレン列不飽和結合を有する重合体化合物も含有できる。これらの組成物の光重合中、複数の不飽和化合物によって架橋結合が生ずる。エチレン系不飽和結合を含有するかかる重合体化合物の例には例えばポリアクリル酸のアリルエステル、ポリビニルアルコールのマレイン酸エステル、なお炭素対炭素二重結合を含有するポリ炭化水素、不飽和ポリエステル、セルロースアセトマレエート、およびアリルセルロースがある。

本発明の感光性層は複数の不飽和光重合性化合物を含有するのが好ましく、かかる化合物の例にはジビニルベンゼン、ジグリコールジアクリレ

ート、N, N'-アルキレンビスアクリルアミド、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ビスフェノールA-ジアクリレートがある。

オキシムエステル対増感剤の比は広い限界内で変えることができ、最も好適な比は一連の試験を行なうことによつて容易に決定できる。一般にこの比は1:1~10:1からなる。光重合開始剤と増感剤の混合物は一般に、光重合性または光架橋性材料の量に関して10~50重量%の量で使用する。

写真記録材料を作るため、基材または支持体を溶媒中のエチレン系不飽和有機化合物の溶液で被覆する、このときこの溶液にはその中に溶解した状態または均質に分散させた状態で、前述した如き増感剤およびオキシムエステルの光重合開始性混合物を含有させる。その後溶媒または溶媒混合物を蒸発の如き既知の方法で除去し、基材または支持体上にエチレン系不飽和有機化合物の多かれ少なかれ薄い被覆を残す。乾燥した感光性記録層の厚さは0.5~5μmの範囲であるのが好ましい。

光重合性層には光重合性化合物、およびオキシムエステルと増感剤の光重合開始性混合物のための結合剤を含有させる。結合剤の選択は、エチレン系不飽和化合物のため、オキシムエステルと増感剤のための溶媒としても使用できる溶媒中でのその溶解度によつて決る。

好適な結合剤には例えばポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアセテート、ポ

リビニルブチラール、部分ケン化セルロースアセテートおよび開始剤および単量体に対する溶媒に可溶性である他の重合体がある。水溶性重合体例えばゼラチン、カゼイン、澱粉、カルボキシメチルセルロース、およびポリビニルアルコールも使用できる。光重合性単量体対結合剤の比は明らかに光重合に影響を与える。この比が大となればなる程、一般に個々の光重合性化合物に対する光重合速度は大となる。

本発明の好ましい実施態様においては、感光性層は結合剤としてアルカリ可溶性重合体を含有する。かかる結合剤を使用することによって、感光性層は露光後、水性アルカリ性媒体中で現像できる、かくすることにより感光性層の非露光部域を洗い落とすための高価にして時には可燃性の有機溶媒の使用が避けられる。

特に有用なアルカリ可溶性重合体は、不飽和モノカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、およびクロトン酸、不飽和ジカルボン酸例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびシトラコン酸のみならずこれらのジカルボン酸の半エステルおよび半アミドの単位を有する共重合体である。これらの不飽和カルボン酸は、実質的にアルカリ媒体中に不溶性であり、共重合体中に共重合体自体がアルカリ性媒体中に可溶性のままであるような割合で存在するエチレン系不飽和化合物と共重合させる。共重合のため使用するエチレン系不飽和化合物にはスチレンおよびその誘導体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルエステル例えば酢酸ビニル、アクリレート、メタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル例えばコポリ（エチレン／マレイン酸）およびコポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸）がある。

特に好適なのはメチルメタクリレートとメタクリル酸のアルカリ可溶性共重合体であり、上記各単量体単位の間重量比が90：10～75：25、好ましくは85：15～80：20の間にあり、20℃でテトラヒドロフラン中で測定した共重合体の固有粘度が0.05～0.20 dl/gであり、分子量が約7000～40000に相当する共重合体である。

これらのメチルメタクリレートとメタクリル酸のアルカリ可溶性共重合体は、非露光部分の除去の容易なことを良好な機械的強度、即ち露光部分

の耐摩耗性とを組合せ有する。

本発明による感光性層は、好ましい実施態様によれば、光重合性エチレン系不飽和（好ましくは複数の不飽和の）有機化合物（この例は前述した）、前述した如きオキシムエステル光重合開始剤および増感剤の混合物、および前述した如きメチルメタクリレートとメタクリル酸のアルカリ可溶性共重合体を含有する。層は厚さ0.5～5μmを有するのが好ましい。

結合剤と光重合性化合物の感光性層中での割合は、化学放射線に対する上記層の最大1分の露光が露光部分の溶解度における減少を室温（20℃）で生ぜしめうるようなものが好ましく、露光部が20秒以内に水酸化ナトリウムの0.5～3重量%の水溶液（20℃）に溶解しないものが好ましい。アルカリ可溶性重合体対光重合性化合物の重量比が1：2～5：1であるのが好ましい。

アルカリ可溶性重合体および光重合性化合物の混合物に加えるオキシムエステルおよび増感剤の量も広い限界内にあることができる。良好な結果は結合剤および光重合性化合物の合計重量を基にして増感剤0.5～5重量%およびオキシムエステル2.5～10重量%、好ましくは増感剤1.5～2.5重量%およびオキシムエステル5～7.5重量%を用いて得られる。

本発明の感光性記録材料の基材は、その一側または両側を感光性層で被覆でき、それが光重合法に有害な影響を与えない限り任意の材料で作ることができる。典型的な可撓性シート材料は例えば一側または両側をα-オレフィン重合体例えばポリエチレンで被覆した紙支持体である。また硝酸セルロースフィルム、酢酸セルロースフィルム、ポリ（ビニルアセタール）フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリα-オレフィン例えばポリエチレンおよびポリプロピレンフィルム、および関連フィルム例えば米国特許第3115420号および第3627563号明細書に記載されている如き製図用フィルムも使用できる。支持体は通常0.05～0.15mmの厚さである。

基材を透明樹脂またはガラスから作るならば透明画を染料または顔料を含有する感光性層から出発して作ることができる。これらの透明画は例えば頭上投影機で投影するのに使用できる。支持体



が不透明な紙、例えばバライタ被覆紙であり、感光性層が染料または顔料を含有するときには、洗い出しによつて不透明カラープルーフを作ることができる。支持体が金属であるときには本発明による感光性被覆でフォトレジストを作ることができる。このときレジストは蝕刻レジストとして使用できる。

例えば亜鉛、特にアルミニウムの如き金属基材または金属で被覆した基材は平版印刷板のための基材材料としてすぐれた好適性を有する。平版印刷板のための基材材料は一つより多くの金属層、例えば英国特許第936913号明細書に記載されている如きバイメタル板、または英国特許第1210301号明細書に記載されている如きトリメタル板を含む。平版印刷板の製造のため金属層で被覆し、これに感光性記録層を被覆した重合体フィルム支持体または紙の特別に処理したシートおよびガラスまたは石の板も同様に使用できる。凹板またはレリーフ印刷板の製造に使用するため蝕刻に適した金属基材材料には例えば亜鉛、銅、鋼または蝕刻しうるマグネシウム合金の金属板またはドラムを使用する。印刷回路製造に使用するためには、感光性組成物は容易に蝕刻できる支持銅層に付与する。

小型化した集積された電気部材の製造においては、感光性組成物は、例えば半導体基体または絶縁体上に遮蔽図形を形成する作用をする、この場合蒸着、酸化、イオン移植、無電極電着、イオンミリングまたはエッチングの如き技術によつて非遮蔽材料に所望の電気的性質を与えるために物質を加えまたは除去する。

上述したことから明らかなように、感光性被覆は多くの種々な用途に使用できる。

本発明による感光性材料は特に微小像の製造に好適である。その目的のためには、感光性被覆は、フィルム支持体上の実質的に不透明な、好ましくは比較的薄い金属被覆に付与するとよく、この金属被覆は蝕刻でき、従つて像形成層として作用する。特に良好な結果は、好ましくは50～500nmの範囲の厚さを有するテルルおよびテルル合金被覆、および好ましくは25～300nmの厚さを有するビスマス被覆を用いると得られる。

金属像形成層の組成における一つの具体例によれば少なくとも50原子%のテルルを含有するテル

ル合金を使用する。次亜塩素酸塩水溶液で蝕刻しうる代表的なテルル組成物は例えば公告されたドイツ特許出願 (DE-OS) 第2723613号明細書に記載されている。

5 別のそして更に好ましい実施態様によれば、像形成金属層はビスマスからなる。ビスマスは減圧条件の下でビスマス蒸気から付着させたとき、ポリエチレンテレフタレート of 如き有機樹脂支持体に直接付着する利点を有する。代表的なビスマス被覆は、先に述べたDE-OS第2723613号明細書に記載されている。

蒸着法は例えば光導電性セレン被覆を製造する技術に熟達せるものには充分に知られている (例えば米国特許第3874917号および第3884688号明細書 10 書を参照されたい)。

ビスマスはひび割れを示さぬ黒色の光非反射性被覆を形成し、非常に高いスペクトル濃度を与える。事実ビスマス層は80nmの被覆の厚さで既に約3の光学密度を示す。100nmのビスマス層は約 15 5のスペクトル濃度を示す。

本発明による記録材料のためのビスマス層は重合体フィルム支持体例えばシートまたはベルトに付与するのが好ましい。例えば厚さ0.07～0.1mmのポリエチレンテレフタレート支持体を使用する 20 のが好ましい。

本発明による感光性記録材料は、既知の被覆法例えばスピンコーティング、ワールコーティング、噴霧、浸漬被覆、ローラー被覆、エアナイフコーティング、ドクターブレードコーティング等 30 によつて選択した基材に感光性層を形成する成分を被覆して作る。被覆組成物は上述した成分以外に、艶消剤例えば尿素ホルムアルデヒド樹脂と組合せたシリカ粒子、ポリメチルメタクリレート粒子等、帯電防止剤、被覆助剤例えばアニオンおよびカチオン界面活性剤、シリコン油等を含有してもよい。

被覆の形でそれらを付与する前に、これらの成分は低沸点溶媒例えばアセトン溶解し、被覆工程後アセトンは蒸発によつて除去するのが好ましい。 40 い。

しかしながら全部の被覆成分が溶解状態にあることは必ずしも必要ではない。例えば特に良好な結果は、

(1) フリーラジカル開始連鎖生長付加重合によつ

て高重合体を形成する能力を有し、通常の雰囲気圧力で100°C以上の沸点を有する少なくとも一種のエチレン系不飽和単量体、および

- (2) 上記単量体と反応性会合状態で、本発明によるオキシムエステルおよび増感剤の組合せによつて提供されるフリーラジカル光開始系の少なくとも一種

を含有する分散相を含む親水性高分子有機重合体分散媒を含む感光性層によつて得られる。

上記光重合系のために好適な単量体は例えば米国特許第3718473号明細書に記載されている。光重合後、非重合部分は溶媒で除去する必要はない。

光重合した層は、例えば前述した如き金属層で被覆したフィルム支持体、およびバイメタルおよびトリメタルを含む金属支持体である下側にある支持体に対する蝕刻剤に対する透過性において像に従った差異を示す。

乾燥した感光性記録層の厚さは0.5~20 $\mu$ m、好ましくは1~5 $\mu$ mであることができる。

本発明による光重合性重合体組成物は記録のために好適なばかりでなく、放射線硬化性インク、例えば紫外線乾硬性インクの製造に使用できる。かかるインクおよびその用途についてはIGCマンスリー1972年5月号第4頁~第6頁に記載されている。これらのインクは通常液体で、溶媒を含有せず、非揮発性である。このインクはそれに記載されている増感剤の少なくとも一種との組合せにおいて、本発明において使用される光開始剤に化学放射線が作用することによつて単量体から架橋した重合体を形成させることで、光重合系で乾燥される。光開始剤は照射されるまで組成物に殆ど作用効果を有しない、そしてこれが良好な貯蔵安定性のインク系を可能ならしめている。これは、短い可使用時間を有するパーオキサイドまたはレドックス触媒を用いた従来の硬化とは非常に対称的である。

更に硬化したとき、ホルムアルデヒドおよび水を放出することによつて硬化するアミノホルムアルデヒドおよびフェノールホルムアルデヒド縮合物を用いることによる場合の如き揮発性反応副生成物の放出がない。

本発明の感光性記録材料は、前述した如き感光性層で被覆した基材からなる感光性材料を化学放

射線に対して情報に従つて露光し、これによつて露光された部域で少なくとも一種のエチレン系不飽和化合物を重合させ、層の非露光部分または不十分に露光された部分をエチレン系不飽和化合物に対する溶媒で洗浄することによつて除去する工程からなる記録法におけるフォトレジストの製造に有用である。

特別の実施態様によれば、上記記録法は金属像の形成に使用する。この方法は

- 10 (1) 不透明金属を担持し、その上に前述した如きアルカリ可溶性感光性層を有する透明フィルム支持体からなる記録材料を化学放射線、特に紫外線に対し情報に応じた露光をし、
- 15 (2) 感光性層を水性アルカリ性液と全面接触させて感光性層の非露光部分または不十分に露光した部分を選択的に除去し、
- (3) 不透明金属層の裸にされた部分を、感光性層の露光された部分を除去することなく上記部分を化学的に除去することのできる液と接触させる

工程を含む。

露光は密着透明マスター画を介しての露光または投影露光であることができる。

本発明の感光性記録組成物は、任意の化学放射線源、更に詳細には250~400nm、好ましくは300~400nmの範囲の波長の放射線に対して露光するとよい。好適な光源にはカーボンアーク、水銀蒸気ランプ、蛍光ランプ、アルゴングローランプ、写真用フラッシュランプ、およびタングステンランプがある。更に通常の日光も使用できる。メロシアン染料の如き増感剤のいくつかは可視光範囲までスペクトル吸収を拡大することから、紫外帯域で少量で、主として可視光を放射するパルス化したキヤノンランプおよびタングステンランプも同様に使用できる。

レジスト層の現像のため、即ち非露光感光性層部分を選択的に除去するために使用するアルカリ性物質、例えば水酸化カリウムの濃度は広く変えることができる。例えば水酸化カリウムの0.4~7.5重量%水溶液を使用できる。

感光性層の非露光部分を洗い落とすため使用しうる他のアルカリ性物質には水酸化ナトリウムの0.25~5%水溶液および炭酸カリウムの1~10%水溶液を含む。

21

テルル含有層の化学的蝕刻のためには次亜塩素酸ナトリウムの0.5~30%の水溶液を用いるのが好ましい。

ビスマス層の蝕刻のためには、酸性塩化鉄(Ⅲ)水性溶液を用いるのが好ましい。塩化鉄(Ⅲ)の濃度は例えば5~20重量%の範囲である。上記溶液はクエン酸0.25~1重量%を含有するのが好ましい。

同様に有用なビスマス除去のための蝕刻溶液には3~6重量%の過酸化水素および5~10重量%の硫酸を含有する水性溶液がある。過酸化水素の代わりに、過硼酸ナトリウムまたは過酸化尿素例えば $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および $\text{NH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ を使用できる。

本発明の露光した記録材料の処理は自動処理装置中で実施するのが有利であり、この場合材料は、感光性層のなお可溶性である部分の除去および裸にされた像形成層部分の蝕刻(若し必要ならば)が連続したステーションで生起するようにした処理ステーション中を自動的に送行させる。

例えば本発明による金属像例えばビスマス像の製造に使用するための特に好適な処理装置においては、第一ステーションが適切なアルカリ性水溶液を保持するトレーを有し、この中を露光した記録材料が送行するようにする。アルカリ性現像段階後材料に吸収または付着された過剰のアルカリ性液は、淡水を入れた第二トレー中に現像した材料を通すことによつて除去する、次いで材料を、金属像形成層の裸にされた部分に好適な蝕刻溶液を含有する第三トレー中に導入する。処理は材料を洗浄するための淡水を含有する第四トレーに運ぶことによつて完了する。処理は室温(約18~約25℃)で行なうのが好ましいが、それより高い温度で行うこともできる。しかしながら感光性層を損うことないよう注意を払うべきである。

アルカリ性現像ステーションおよび蝕刻ステーションは別々に配置することができる、しかしコンパクトにした装置中に集め、記録材料をアルカリ性現像トレーから他のトレーへと一定速度で自動的に移行させるようにするのが好ましい。

上記各トレー中での金属像の形成のための全処理は20~30℃で約30秒だけ継続する。数秒の露光時間を必要とする感光性層の高速度を考慮すると、本発明は金属像の形成のための迅速な高度な

22

信頼性のある便利な方法を提供する。

有用な処理装置には例えば既知の四浴ハロゲン化銀安定化処理(英国特許第1243180号明細書参照)で使用されるような通常の四トレー処理ステーション、特にラビッドプリント装置(RAPIDOPRINT unit) DD1437(ラビッドプリントはベルギー国アグファ・ゲヴェルト・エヌ・ヴィの商標である)がある。

本発明は低原価で非常に高いコントラストおよびすぐれた解像力を有する金属像を作ることができる。従つて微小な形の像の大量生産が高速度で簡単な方法で可能にされ、高品質のスクリーン点を有するハーフトーン像を、低い単位コストで簡単で安価な装置で作ることができる。

好適なアルカリ可溶性重合体結合剤の合成を下記製造例で示す。

#### 製造例 1

下記溶液を作つた。

メチルメタクリレート	40 g
メタクリル酸	10 g
4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸	1.5 g
メタノール	500 ml

この溶液を連続攪拌しながら窒素雰囲気下24時間還流した。冷却後溶液を水中に注入した。白色粉末沈澱が分離した、これを減圧下に乾燥した。収量: 45 gのコポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸)、テトラヒドロフラン中(20℃)での固有粘度0.155 dl/g。共重合体は18.4重量%のメタクリル酸単位を含有していた。

#### 製造例 2

窒素雰囲気下連続攪拌しながら、45 gのメチルメタクリレート、5 gのメタクリル酸および1.5 gの4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸の500 mlのメタノール中の溶液を24時間還流加熱した。冷却後、溶液を水中に注入し、白色粉末沈澱を分離させ、減圧下に乾燥した。収量: 44 gのコポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸)、テトラヒドロフラン中(20℃)での固有粘度0.124 dl/g、約10重量%のメタクリル酸単位含有。

#### 製造例 3

アセトン10 g中の800 gのメチルメタクリレート、200 gのメタクリル酸および30 gの4, 4'-

アゾービス-4-4シアノ吉草酸の溶液を窒素雰囲気下攪拌しながら24時間還流加熱した。冷却後、8重量%の共重合体濃度を有し、20℃で1.25mPa・sの粘度を有する溶液を得た。この溶液は共重合体の分離をする必要なくそのまま使用できた。なお分離した共重合体はテトラヒドロフラン中(20℃)での固有粘度0.173dl/gを有し、メタクリル酸単位18.3重量%を含有していた。

本発明をいくつかの特別の実施例によつて説明するが、これらは本発明を限定するものでない。10 全ての重量%は他に特記せぬ限り重量基準である。

#### 実施例 1

下記成分を混合して溶液を作つた。

20℃でテトラヒドロフラン中で測定した固有15  
粘度0.15dl/gを有するコポリ(メチルメタ  
クリレート/メタクリル酸)(82.5:17.5%)  
4g

ペンタエリスリトールトリアクリレート 2g

2, 6-ジ-tert-ブチルクレゾール 0.006g 20

アセトン 180ml

エチレングリコールモノメチルエーテル 2ml

得られた溶液10mlに15mgのケトキシムエステル  
(A)および4.5mgの増感剤1~15の一つを加えた。

ケトキシムエステルの上記量のみを含有させた 25  
溶液を対照例とした。

溶液は、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に蒸着させたビスマス層上に同じ被覆の厚さで別々に被覆した。被覆は80℃で15分間乾燥した後、約1.5μmの感光性層の厚さが得られるように 30  
した。

各感光性層を、2000ワットの塩化鉄(Ⅲ)ドーブした高圧水銀蒸気ランプを用いてスペクトラブルーフ(SPEKTRA-PROOF:商標名)装置中で20秒間露光した。スペクトラブルーフは西 35  
ドイツ国ビルシュタイン、オエーベルゾツバツハ、ローレルシュトラツセ10のジ-グフリード・タイマー・GmbHの商標である。露光は0.15定数を有する段階楔を介して行なつた。

処理のため、ラビッドプリントDD1437(商標 40  
名)装置を使用した、その第一浴には1%水酸化ナトリウム溶液1ℓを含有させ、第二浴には水1ℓを含有させ、第三浴には2.5Nの硫酸水溶液1ℓを含有させ、これに75gのNaBO<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O・

3H<sub>2</sub>Oを加えた、そして第四浴には水1ℓを含有させた。

表1に再現された段階の番号を示す。試験No.1(対照例)では感光性層が式(A)のオキシムエステルを開始剤としてのみ含有させ、増感剤は加えなかつたことを知るべきである

表 1

試験No.	増感剤化合物の番号	再現された段階の番号
1	—	1
2	1	5
3	2	6
4	3	12
5	4	10
6	5	14
7	6	6
8	7	13
9	8	14
10	9	14
11	10	13
12	11	11
13	12	14
14	13	14
15	14	10
16	15	12

増感剤を単独で使用したとき、即ちオキシムエステルの不在下には、再現された段階の番号は0であつた。

#### 実施例 2

被覆組成物中でケトキシムエステル(A)の代りに、同じ量即ち15mgのケトキシムエステル(D)を使用したこと以外は実施例1を繰返した。

定数0.15の段階楔を介しての露光は20秒の代りに30秒続けた。下表2に再現された段階の番号を示す。

表 2

試験No.	増感剤の化合物の番号	再現された段階の番号
1	—	0 (1分30秒の露光時間後で1段階)

25

試験No.	増感剤の化合物の番号	再現された段階の番号
2	1	1
3	2	5
4	3	4
5	4	4
6	5	5
7	6	1
8	7	5
9	8	6
10	9	7
11	10	9
12	11	1
13	12	6

5

10

15

26

試験No.	増感剤の化合物の番号	再現された段階の番号
14	13	6
15	14	5
16	15	5